Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg
Vorstand: Professor Dr. F. G. Fischer.

Eine neue Synthese von *a*-Pyridyl-carbinolen.

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der naturwissenschaftlichen Doktorwürde

vorgelegt am 13. April 1938 von

Erich Asendorf.

aus Bremen.

Würzburg 1938.

Paul Scheiner, Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Würzburg.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: Professor Dr. B. Emmert.
Professor Dr. F. G. Fischer.

Meiner Mutter!

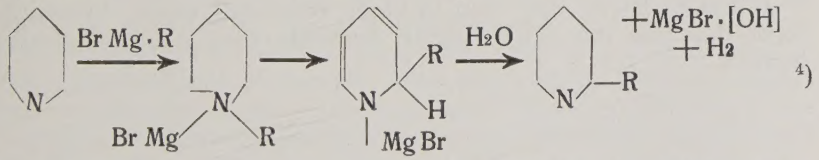
Vorliegende Arbeit wurde am Chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. B. Emmert vom Juni 1936 bis Februar 1938 ausgeführt.

Gerne erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für seine Ratschläge und Anregungen und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen, sowie auch Herrn Geheimrat Professor Dr. Otto Dimroth und Herrn Professor Dr. F. G. Fischer für das mir erwiesene Vertrauen meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Die vorliegende Abhandlung beschreibt eine neue Methode zur Darstellung von tertiären α-Pyridyl-carbinolen durch Einführung des Restes sekundärer Alkohole $-CR_2OH$ in den Pyridin-Kern.

Die Synthese von Substitutionsprodukten des Pyridins ist im allgemeinen nicht durch glatte und einfache Reaktionen zu bewerkstelligen, wie sie in der Benzolreihe z. B. die *Friedel-Kraft*'sche Reaktion darstellt. Einige der Methoden, um in den Pyridin-Kern andere Reste oder auch den Pyridin-Kern selbst einzuführen, seien zunächst aufgezählt, soweit sie für das Folgende eine gewisse Bedeutung haben:

Nach *Ladenburg*[1]) wandert im Alkyl-pyridiniumjodid der Alkyl-Rest beim Erhitzen unter Abspaltung von Jodwasserstoff in die 2- oder 4-Stelle des Pyridin-Kerns. So war es möglich, 2- und 4-Pikolin und 2- bezw. 4-Aethyl-pyridin darzustellen. In neuerer Zeit konnten *Ziegler* und *Zeiser*[2]) durch Anlagerung von Lithiumalkylen und darauffolgender Abspaltung von Lithiumhydrid in der Wärme die α-Homologen darstellen; ebenso auch *Bergstrom* und *Mc. Allister*[3]) durch Anlagerung von Brommagnesiumalkylen an den Kernstickstoff unter Erwärmen. Der Mechanismus der letzteren Reaktion kann durch das folgende Schema wiedergegeben werden:



[4])

Der Wasserstoff, der nach dieser Reaktion entstehen sollte, konnte nur zum Teil nachgewiesen werden, da er wahrscheinlich einen Teil des Pyridins hydriert.

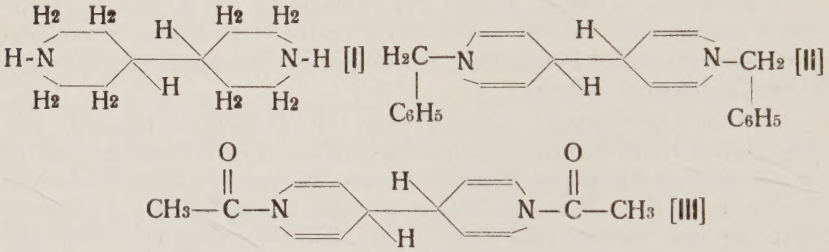
---

[1]) **A. 247,** 1 (1888).
B. 16, 2059 (1888).
[2]) **B. 63,** 1847 (1930).
[3]) **Journ. Amer. Chem. Soc. 52** 2845 (1930).
[4]) Bei den Autoren ist dieses Schema für Chinolin angegeben.

Auch mit Benzylmagnesiumbromid bezw. Benzylmagnesiumchlorid konnte auf diesem Wege ein Pyridin-Derivat erhalten werden, wie *Rosenthal* und *Bergmann*[5]) u. a. zeigten.

Durch elektrolytische Reduktion von Pyridin, das in hoher Konzentration angewendet werden muß, in schwefelsaurer Lösung erhielt *Emmert*[6]) neben Piperidin und Harzen γ, γ'-Dipiperidyl [I] und wahrscheinlich auch geringfügige Mengen α, α'-Dipiperidyl. Es hat hier die Einführung eines zweiten Pyridin-Kernes stattgefunden.

A. W. Hofmann[7]) ließ Natriumamalgam auf N-Benzyl-pyridinium-chlorid einwirken; es entstand ein Dipyridyl-Derivat, dem er die Formel eines Dibenzyl-[tetrahydro- α, α'-Dipyridyls] zuwies. *B. Emmert*[8]) konnte zeigen, daß die Bindung nicht in α, α'-, sondern in γ, γ'-Stellung eintritt. [II].



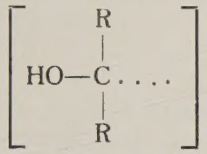
Durch Reduktion von Pyridin in Essigsäureanhydrid mit Zinkstaub erhielten *Dimroth* und *Heene*[9]) das N, N'-Diacetyl-[tetrahydro-γ, γ'-dipyridyl] [III]. Wie *Schering, Dohrn* und *Horsters*[10]) in einem Patent zeigen konnten, kann man durch eine einfache experimentelle Aenderung (Erwärmen des Reaktionsgemisches) die Reaktion so leiten, daß man in einer allerdings wenig durchsichtigen Reaktion mit relativ guter Ausbeute zum γ-Aethyl-pyridin kommt.

Auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. *B. Emmert* arbeitete ich nun am Chemischen Institut der Universi-

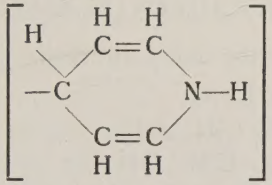
[5]) **Journ. pr. Ch. 135,** 267 (1932).
[6]) **B. 46,2,** 1716 (1913).
[7]) **B. 14,** 1503 (1881).
[8]) **B. 52,** 1351, (1914).
[9]) **B. 54,** 2934 (1921).
[10]) DRP. 390 333.

tät Würzburg die unten beschriebene Reaktion aus, die sich zunächst auf folgenden Gedankengang stützte:

Wird Aceton zu Pinakon reduziert[11]), so kann man zumindest formal annehmen, daß die Reduktion über ein Radikal [IV] geht. Ebenso kann man annehmen, daß die oben beschriebene Bildung des γ, γ'-Dipiperidyls so verläuft, daß durch Reduktion zunächst zwei Pyridyl-Reste folgender Art [V] entstehen, die dann entweder weiter reduziert werden oder sich erst zusammenlegen und hierauf weitere Reduktion eintritt.



[IV]



[V]

Eine analoge Deutung kann der obigen Reaktion von *Dimroth* gegeben werden.

Nun schien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß bei der gleichzeitigen Reduktion von Pyridin und Aceton, z. B. mit amalgamiertem Magnesium, sich nebeneinander Radikale der Formel [IV] und [V] bilden. Durch Zusammenlagerung gleichartiger Radikale mußte dann Pinakon, bezw. Di- oder Poly-pyridyl-Derivate und schließlich durch Zusammenlagerung verschiedenartiger Radikale [IV] und [V] eine neue Substanz, das [Dihydro-pyridyl]-dimethyl-carbinol, entstehen.

Tatsächlich verlief die Reaktion überraschend gut; es entstanden Pinakon und verharzte Produkte aus Pyridin, des weiteren aber in guter Ausbeute eine neue Substanz. Diese war allerdings nicht das zunächst erwartete Dihydro-pyridyl-Derivat, sondern das um zwei Wasserstoff-Atome ärmere Pyridyl-dimethyl-carbinol. Es hatte also gleichzeitig eine Dehydrierung stattgefunden, die übrigens von vornherein nicht so ganz unerwartet ist und auch sonst in dieser Körperklasse vorkommt, denn bekanntlich disproportioniert sich der Dihydro-lutidin-carbonsäureester unter verschiedenen Bedingungen zu Lutidincarbonsäureester und Hexahydro-lutidin-carbonsäureester.

Da sich nun die Pyridin-Reste bei Reduktion nach dem Obigen[12]) mit Vorliebe in γ-Stellung zusammenlagern und auch *Schering, Dohrn* und *Horsters* γ-Aethyl-pyridin erhielten, nahm ich zu-

[11]) Wie **Hollemann (R. 25,** 2067 (1906)) zeigte, ist die Reduktion mit schöner Ausbeute besonders leicht mit Magnesiumspänen und Sublimat durchzuführen.

[12]) Vgl. Formel [IV] und [V].

nächst an, daß ein γ-Pyridyl-dimethyl-carbinol entstanden sei. Im Verlaufe der Arbeit jedoch stellte sich heraus, daß die Substitution in α-Stellung eintrat, also α-Pyridyl-dimethyl-carbinol entstand.

Die Reaktion verliet annähernd ebenso glatt bei anderen von mir verwandten Ketonen, nämlich

$H_3C.CO.C_2H_5$ Aethyl-methyl-keton

$C_6H_5.CO.CH_3$ Acetophenon

$C_6H_5.CO.C_6H_5$ Benzophenon

$[CH_3]_2N.C_6H_4.CO.C_6H_4.N[CH_3]_2$ Michlers Keton

Es konnten dabei die Reste

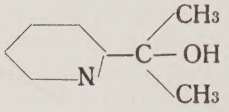
$-C.[CH_3]_2.OH$

$-C.[CH_3, C_2H_5].OH$

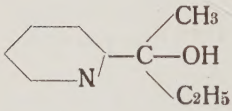
$-C.[CH_3, C_6H_5].OH$

$-C.[C_6H_5]_2.OH$

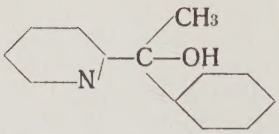
$-C.[C_6H_5.N[CH_3]_2]_2.OH$ eingeführt werden, so daß ich folgende Carbinole erhielt:



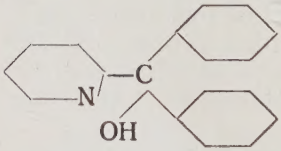
[VI] α-Pyridyl-dimethyl-carbinol



[VII] α-Pyridyl-methyl-äthyl-carbinol

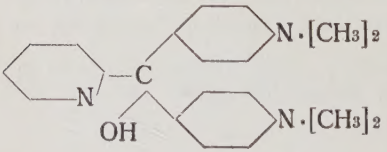


[VIII] α-Pyridyl-methyl-phenyl-carbinol



[IX] α-Pyridyl-diphenyl-carbinol

und vermutlich



[X] α-Pyridyl-di-[p-dimethyl-aminophenyl]-carbinol.

Die Reaktionen wurden alle derart durchgeführt, daß zu Pyridin und Magnesiumspänen unter starkem Rühren eine Lösung von Sublimat in Keton langsam zugegeben wurde[13]). Nach Einsetzen der Reaktion mußte der Kolben mit kaltem Wasser gekühlt werden. Die Lösung färbte sich zuletzt dunkelbraun und erstarrte, wenn man sie völlig erkalten ließ. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegeben, dann alkalisch gemacht, das sich abscheidende braune Oel mit Pottasche getrocknet und im Vakuum destilliert. Daneben wurden bei den verschiedenen Versuchen noch andere Verfahren ausgearbeitet, die im experimentellen Teil näher beschrieben sind.

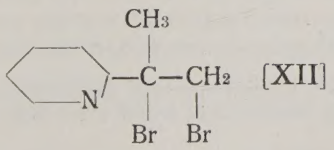
Als ersten Versuch führte ich die gleichzeitige Reduktion mit Pyridin und Aceton durch. Das sich mit Kalilauge dann abscheidende Reaktionsgemisch wurde destilliert. Nach Pyridin ging unter 12 mm Druck eine Flüssigkeit, insbesondere bei 88—90° konstant über. Im Kolben blieb ein harziger Rückstand, der stickstoffhaltig ist und außer Pinakon voraussichtlich Polymerisationsprodukte des Pyridin-Radikals unter sich [XI]

$$-C_5H_4NH \quad [XI]$$

oder auch kompliziertere Umsetzungsprodukte der Pyridin-Radikale mit den Carbinol-Radikalen enthielt.

Die bei 88 bis 90° bei 12 mm übergehende Flüssigkeit zeigte große Neigung zur Unterkühlung; ehe ich Impfkristalle besaß, dauerte es trotz vielfältiger Kristallisationsversuche monatelang, bis die Substanz plötzlich zu einer schön kristallisierten Masse vom Schmelzpunkt 49—50° erstarrte.

Nachdem durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Summenformel $C_8H_{11}ON$ festgestellt war, wollte ich zunächst zeigen, daß wirklich ein Alkohol vorlag. Es wurde gezeigt, daß die Alkoholgruppe mit Schwefelsäure leicht als Wasser abzuspalten ist. Dabei entstand eine Substanz mit doppelter Bindung, also voraussichtlich ein Pyridyl-methyl-vinyl. Dieses nimmt wieder zwei Brom-Atome auf, und so erhielt ich ein



[XII]

[13]) Dabei fällt eine Additionsverbindung von Sublimat und Pyridin aus.

Dibromid, dem ich jetzt die Formel [XII] zuschreibe. Das Carbinol gab die für tertiäre Alkohole charakteristische Reaktion nach *Denigès*[14]), d. h. es lagerte in schwefelsaurer Lösung Quecksilbersulfat an.

Nach der ganzen Entstehung der Verbindung und den obigen Reaktionen konnte kein Zweifel herrschen, daß ein Pyridyl-dimethyl-carbinol vorlag, welcher Name ja auch schon bisher angewandt wurde. Noch nicht bewiesen hingegen war, ob der Carbinolrest in γ- oder in α-Stellung in den Pyridin-Kern eintritt[15]).

Wie schon bemerkt, schien mir aus gewissen Analogiegründen zunächst die γ-Stellung als die wahrscheinliche. (Siehe S. 7).

Dann ergaben sich aber folgende Gesichtspunkte: Das α-Pyridyl-dimethyl-carbinol war schon von *Sobecki*[16]) durch Einwirkung von Jodmagnesium-methyl auf Picolinsäureäthylester, also nach der *Grignard*'schen Synthese, hergestellt worden. Nach der Darstellung aus α-Picolinsäureäthylester kann kein Zweifel sein, daß *Sobecki* das α-Produkt erhalten hat. Die Konstanten, die von *Sobecki* und von mir für die zu vergleichende Substanz gefunden wurden, sind:

	Fp.	Kp.	Pikrat Fp.
Nach Sobecki:	50—51°	204—205°	100—101°
Für das von mir hergestellte Produkt:	49—50°	203—205°	87,5°

Diese Konstanten deuten auf Identität der Substanzen; immerhin lag nicht vollkommene Uebereinstimmung vor, insbesondere nicht beim Schmelzpunkt des Pikrats. Um die Frage weiter zu klären, versuchte ich zunächst, das Carbinol zur entsprechenden Carbonsäure mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, aber leider trotz verschiedener Variationen ohne Erfolg; es entstanden stets nur Bruchstücke (Oxalsäure, Kohlendioxyd usw.). Die gleiche Erscheinung ist schon *Shaw* und *Wilkie* aufgefallen[17]).

Ich stellte nun selbst das von *Sobecki* erhaltene Produkt nach seiner Methode dar, und ebenso das noch unbekannte γ-Produkt unter Anlehnung an die Methode von *Sobecki* aus Isonicotinsäureester. Es zeigte sich, daß das so erhaltene γ-Pyridyl-dimethyl-carbinol bei 136° schmolz[18]). Der Schmelzpunkt des α-Carbinols, das nach *Sobecki* von mir dargestellt worden war, stimmte mit dem bei meinem Carbinol gefundenen genau überein (49—50°). Die Mi-

[14]) S. Hans Meyer, Ermittlung org. Konstitutionen, S. 294.
[15]) Die ß-Stellung kommt aus leicht verständlichen Gründen kaum in Frage.
[16]) **B. 41**, 4103 (1908).
[17]) **Journ. Chem. Soc. 1928**, 1377.
[18]) Der Siedepunkt wurde wegen der kleinen Menge nicht bestimmt.

schung der beiden Carbinole gab keine Depression. Es kann darauf also keinem Zweifel mehr unterliegen, daß ich das α-Pyridyl-dimethyl-carbinol in Händen hatte. Höchstens war noch der stärker abweichende Schmelzpunkt des Pikrats aufzuklären; ich stellte daher selbst das Pikrat des nach *Sobecki* erhaltenen α-Pyridyl-carbinols dar und erhielt abweichend von *Sobecki*, aber übereinstimmend mit meiner Substanz, einen Schmelzpunkt von 87,5°. Auch zeigte der Mischschmelzpunkt keine Depression. Woher der niedere Schmelzpunkt kam, konnte nicht festgestellt werden.

An diesem Punkte angelangt, fand ich auch noch, daß das oben genannte Vinyl-Produkt schon in der Literatur bekannt ist und von *Löffler* und *Grosse*[19]) bereits durch Einwirkung von Formaldehyd auf α-Aethylpyridin im Bombenrohr und nachheriger Wasserabspaltung dargestellt worden war. Auch hier stimmten die Siedepunkte recht annähernd überein[20]).

Das oben genannte Dibromid konnte nicht zum Vergleich herangezogen werden, da es in der Literatur noch nicht beschrieben ist.

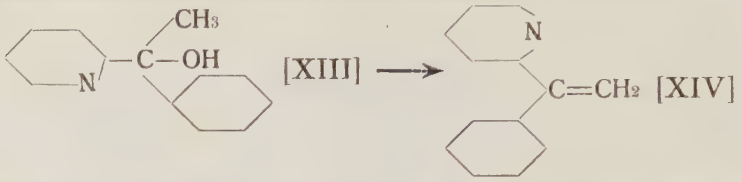
Das α-Pyridyl-äthyl-methyl-carbinol wurde nach der gleichen Methode wie das erste Produkt hergestellt. Auch diese Substanz ist schon in der Literatur bekannt. *Diels* und *Alder*[21]) stellten die Verbindung durch Einwirkung von α-Pyridyl-methyl-keton auf Aethyl-magnesiumjodid dar.

Dieses Carbinol enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, muß sich also in seine optisch-aktiven Komponenten spalten lassen. Versuche dieser Art mißglückten bisher, da mit Camphersulfosäure und Weinsäure keine gut kristallisierenden Substanzen erhalten wurden. Die Spaltung stellt übrigens keinen wesentlichen Teil der Arbeit dar.

Auch die Einwirkung von Acetophenon auf Pyridin verlief unter den gewohnten Versuchsbedingungen glatt und zufriedenstellend. Es tauchten keine prinzipiellen Schwierigkeiten auf, wohl aber war die Aufarbeitung etwas anders vorzunehmen, wie im experimentellen Teil noch beschrieben werden wird, da bei der Destillation stets ein Carbinol und etwa gleichzeitig Acetophenon-pinakon übergehen. Das dann gewonnene Carbinol kristallisierte in großen kompakten, stark lichtbrechenden, farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 32°. In Analogie zum α-Pyridyl-dime-

[19]) **B. 40,** 1325, (1907).
[20]) Vgl. experimentellen Teil, S. 20.
[21]) **A. 505,** 124, 149 (1935).

thyl-carbinol ist das Carbinol als α-Pyridyl-methyl-phenyl-carbinol oder auch als 1-Oxy-1-phenyl-1-[α-pyridyl]-äthan [Formel XIII] zu bezeichnen; in der Literatur ist es noch nicht beschrieben.



Eine sichere Identifizierung gelang durch Abspaltung von Wasser, wobei das Carbinol in das 1-[α-Pyridyl]-1-phenyl-äthylen übergeht [XIV], das *Tschitschibabin*[22]) durch Einwirkung von Formaldehyd auf α-Benzyl-pyridin bei 150° im Bombenrohr erhielt. Die von *Tschitschibabin* angegebenen Konstanten stimmen mit den von mir angegebenen überein[23]).

Beim Acetophenon-Versuch untersuchte ich den Gang der Reaktion annähernd quantitativ; ich werde darauf noch zurückkommen.

Ferner wurde die Reaktion mit Benzophenon durchgeführt. Es entstand mit guter Ausbeute α-Pyridyl-diphenyl-carbinol, dessen Konstanten genau mit den von *Tschitschibabin*[24]) angegebenen übereinstimmen, der diese Substanz durch Einwirkung von Phenyl-magnesium-bromid auf Phenyl-α-pyridyl-keton nach der *Grignard*'schen Reaktion erhalten hat.

Schließlich verlief die Reaktion auch noch mit *Michlers* Keton. Es mußte sich dabei nach dem vorhergehenden das α-Pyridyl-di-[p-dimethyl-aminophenyl]-carbinol bilden, dem die schon angegebene Formel [X] zuzuschreiben wäre. Mit Salzsäure entsteht aus diesem ein Farbstoff, der den Triphenylmethan-Farbstoffen zu vergleichen wäre. Die Darstellung einer gut kristallisierenden, stabilen Verbindung des Carbinols, die leicht durch irgendwelche Konstanten zu definieren wäre, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, immerhin konnte das feuchtigkeitsempfindliche Chlorhydrat des zugehörigen Farbsalzes ziemlich rein dargestellt werden[25]). Auch das Zinkdoppelsalz wurde hergestellt und Ausfärbungen damit versucht[26]).

Harries und *Lénart*[27]) haben die Leukobase des Carbinols der Formel [X] erhalten durch Kondensation von Dimethylanilin und

[22]) **Journ. pr. Ch. 69,** 310 (1904).
[23]) Vgl. experimentellen Teil S. 26.
[24]) **B. 61,** 547 (1928).
[25]) Näheres, s. im experimentellen Teil S. 28.
[26]) S. experimentellen Teil, S. 29.
[27]) **A. 410.** 95 (1915).

α-Pyridyl-aldehyd, der übrigens recht schwer zugänglich ist. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd erhielten sie die Farbbase und durch Zugabe von Salzsäure den Farbstoff, den sie als „Pyridingrün" bezeichneten.

Der Farbstoff ist blaustichiger als das Malachitgrün: *Harries* hat das Absorptionsspektrum gemessen.

Eine Zusammenstellung mag zeigen, welche Ausbeuten im Einzelnen bei der Reaktion von 100 g Keton mit 100 g Pyridin erhalten wurden.

Versuch mit:	Gef. g Carbinol	Pinakon
Aceton	45 g	nicht bestimmt
Methyl-äthyl-keton	40 g	nicht bestimmt
Acetophenon	20 g	45 g
Benzophenon	25 g	30 g
Michlers Keton	45 g	nicht bestimmt

Wegen der geringeren Ausbeute an α-Pyridyl-methyl-phenyl-carbinol wurde das Reaktionsgemisch des Acetophenon-Versuches, wie schon erwähnt, eingehender untersucht. Die folgende Tabelle gibt darüber Aufschluß. Es ist ein Versuch zugrunde gelegt, bei dem 100 g Pyridin und 10 g Magnesiumspäne mit 100 g Keton und 10 g Sublimat zur Reaktion gebracht wurden. In der ersten Kolonne stehen die zurückgewonnenen Produkte mit ihren Mengen, in der zweiten Kolonne, die mit Pyridin überschrieben ist, stehen die Pyridinmengen, die nötig sind, um die Stoffe der ersten Kolonne durch Umsetzung zu bilden. Das Gleiche gilt entsprechend von der dritten Kolonne in Bezug auf Acetophenon.

Gefunden (in g) im Reaktionsgemisch nach Beendigung der Reaktion		Auf Umsetzungsprodukt oder unverändert nachgewiesenem Ausgangsmaterial entfielen	
		Pyridin	Acetophenon
Pyridin	70	70	—
Phenyl-methyl-carbinol Acetophenon	20	—	20
Pyridyl-methyl-phenyl-carbinol	20	5,5	14,5
Pinakon	45	—	45
Verharzung (4% N)	25	5	20
		ca. 81 g	ca. 100 g

Statt des Magnesiums mit Sublimat wurden auch andere Reduktionsmittel herangezogen, so Magnesiumspäne, die durch Jod angeätzt oder solche, die durch metallisches Quecksilber amalgamiert waren[28]), ferner Zinkstaub mit Sublimat oder trockenes Zinkamalgam. In keinem Falle trat die sonst beobachtete Reaktion in merklicher Weise ein. Beobachtet konnte höchstens werden, wenn auch nicht mit voller Sicherheit, daß das Pyridin spurenweise hydriert wird. Es wirkt also die Kombination von Magnesium und Sublimat spezifisch günstig.

Wenn auch die vorliegende Arbeit vorwiegend präparativ ausgerichtet ist, so wäre es doch wertvoll, sich in den Verlauf der Reaktion einen Einblick zu verschaffen. Mit dem bisher behandelten Material ist zwar eine eindeutige Entscheidung über den Verlauf noch nicht möglich, immerhin seien hier einige Gedanken, die zunächst in Betracht kommen, zusammengestellt und, soweit möglich, untereinander abgewogen.

Der formal einfachste Reaktionsverlauf ist der schon auf S. 7 erwähnte, daß sich nämlich Pyridyl-Radikale [V] und Carbinol-Radikale [IV] bilden, die sich zusammenlagern. Es entsteht so allerdings zunächst nicht ein Pyridyl-Derivat, sondern ein Dihydro-Derivat; doch ist ja bekannt, daß sich solche Dihydro-Produkte des Pyridins zu Pyridyl- und Piperidyl-Derivaten disproportionieren. Piperidin-Derivate konnten nun zwar keine isoliert werden, doch würden die auftretenden Verharzungen eine Möglichkeit geben, um den Verbleib des Wasserstoffs zu erklären.

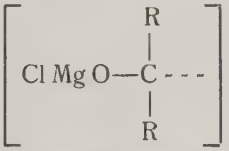
Daß ein monohydriertes Pyridin-Radikal entsteht, setzt implicite voraus, daß die Lösung Wasser enthält, auf welches das Magnesium dann unter Wasserstoffentwicklung einwirkt. Nun wurden die Ausgangsmaterialien stets folgendermaßen getrocknet: Das Pyridin durch wochenlanges Stehen über Kali, das Aceton durch Stehen über Chlorcalcium. Da das Pyridin nicht über Bariumoxyd getrocknet wurde, ist durchaus die Möglichkeit gegeben, daß es noch geringe Mengen Wasser enthält. Ebenso ist dies beim Aceton nicht ausgeschlossen. Nun wäre aber zur Hydrierung eines Mol Pyridin (79 g) ein Mol Wasser (18 g) als Ausgangsprodukt nötig. Da bei Versuchen mit Aceton die Ausbeute in vielen Fällen 25% der Theorie, berechnet auf Pyridin, betrug, so würde das heißen, daß von 200 g Pyridin 50 g hydriert wurden. Dazu wären 11 g Wasser nötig. Daß diese Menge in den verwendeten Ausgangsmaterialien

[28]) Jod und Quecksilber wurden unmittelbar in die Mischung von Pyridin und Aceton zu den Magnesiumspänen gegeben.

vorhanden ist, scheint nach der immerhin ziemlich sorgfältig ausgeführten Trocknung ausgeschlossen.

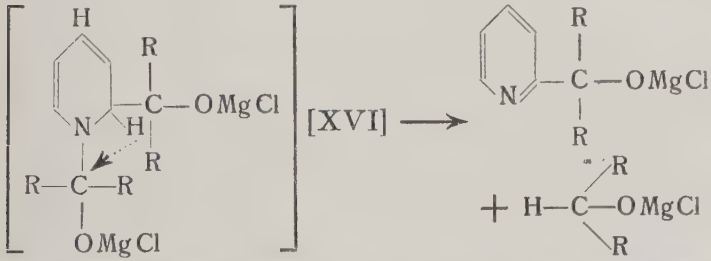
Außerdem spricht gegen die Hydrierung des Pyridins noch eine andere Tatsache. Es wird nämlich nach einem besonderen Versuch Pyridin durch Magnesium und Sublimat unter den von mir gebrauchten Verhältnissen und Bedingungen nur ganz geringfügig angegriffen. Es entstanden, wie nach einer Permanganat-Titration überschlagen wurde, nur 0,5% ungesättigte Hydrierungsprodukte des Pyridins (neben etwas Harz).

Daher scheint folgende Hypothese wahrscheinlicher: Auf das Keton wirkt zunächst Magnesium oder vielleicht auch -MgCl ein[29] und bildet die Radikale [XV][30]. Derartige Radikale



[XV]

werden auch als Vorstufe der Pinakonbildung von anderen Autoren angenommen[31]. Es lagern sich nun zwei Radikale gleichzeitig oder besser gesagt, rasch hintereinander an den Stickstoff des Pyridins und an ein α-Kohlenstoffatom unter Auflösung der Doppelbindung an [XVI].



[XVII]

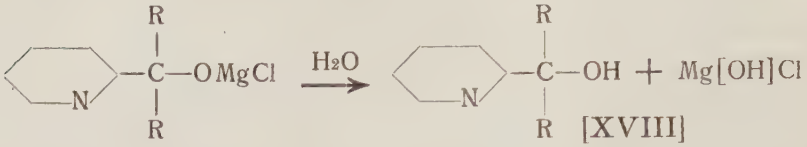
Hierauf wird dann wieder durch Zusammentreten des noch vorhandenen α-ständigen Wasserstoff-Atoms mit dem am Stickstoff stehenden Alkoholat-Rest unter Rückbildung der Pyridin-Ring-Struktur dieser Rest als Alkohol bezw. Chlormagnesium-alko-

[29]) Das Chlor dieses ungesättigten Chlorides würde aus dem Sublimat stammen.

[30]) Evtl. in Betracht zu ziehen wäre noch die Möglichkeit, daß sich an das Pyridin primär -MgCl lagert und dieses in die Radikal-Form verwandelt.

[31]) Vgl. dazu Lehrbuch von **Karrer**, 5. Aufl. S. 174.
Ferner: **W. Hückel**, Theoretische Grundlagen, Band I, S. 120, S. 372. — Ferner: **Johlin** Am. Soc. 39 (1917), 292.

holat abgespalten [XVII]. Da das Reaktionsprodukt zuletzt in Wasser gegossen wird, werden aus den Magnesiumverbindungen die Alkohole zurückgebildet. [XVIII].



[XVIII]

Der dem Keton entsprechende Alkohol konnte tatsächlich beim Versuch mit Acetophenon nachgewiesen werden[32]), allerdings fand ich nicht die theoretisch nach dem Reaktionsschema mögliche Menge, da ich auch damals den quantitativen Nachweis nicht anstrebte.

Aehnlich dem vorhergehenden wäre auch der folgende Reaktionsverlauf. Ein Magnesium-Alkoholat-Radikal sättigt sich mit dem α-ständigen Wasserstoff-Atom des Pyridins zum Alkohol; ein zweites Radikal tritt dann an Stelle dieses Wasserstoff-Atoms. also in α-Stellung, in den Pyridin-Kern.

Dieser Reaktionsmechanismus stünde formal ganz im Gleichklang mit der Substitution eines Wasserstoff-Atoms des Benzols durch Brom. Auch hier verbinden sich ein Wasserstoff-Atom des Benzols mit einem Brom-Atom zu Bromwasserstoff, während ein Brom-Atom an Stelle des Wasserstoffs in den Benzol-Kern eintritt, und es kann auch, analog wie bei der Auffassung, die sich an Formel [XVI] anschließt, angenommen werden, daß sich erst ein Brom-Molekül an die doppelte Bindung des Benzols anlagert und dann Bromwasserstoff-Abspaltung erfolgt.

Die hier ausgeführte Synthese verschiedener α-Pyridyl-carbinole durch Reduktion von Ketonen in Lösung von Pyridin scheint allgemeiner Natur zu sein und zum wenigsten überall dort anwendbar, wo eine Reduktion von Ketonen zu Pinakon mit Magnesium und Sublimat möglich ist.

---

[32]) Zu diesem Nachweis wurde das Phenyl-methyl-carbinol nach **Pikkard** und **Kenyon, Soc. 99,** 59 in den sauren Bernsteinsäureester übergeführt und dieser durch seinen Schmelzpunkt identifiziert.

Experimenteller Teil.

Inhaltsübersicht.

A. Versuche mit Aceton und Pyridin.

1. α-Pyridyl-dimethyl-carbinol.
2. α-[1-Methyl-vinyl]-Pyridin.
3. α-Pyridyl-isopropyl-1,2-dibromid.

B. Vergleichsversuche zu Versuch 1.

4. α-Pyridyl-dimethyl-carbinol nach Sobecki.
5. γ-Pyridyl-dimethyl-carbinol.

C. Versuche mit Methyl-äthyl-keton.

6. α-Pyridyl-methyl-äthyl-carbinol.

D. Versuche mit Acetophenon.

7. α-Pyridyl-methyl-phenyl-carbinol.
8. α-Pyridyl-phenyl-äthylen.

E. Versuche mit Benzophenon.

9. α-Pyridyl-diphenyl-carbinol.

F. Versuche mit Michlers Keton.

10. α-Pyridyl-di-[p-dimethyl-amino-phenyl]-carbinol.
11. „Pyridingrün".

A. Versuche mit Aceton und Pyridin.

1. α-Pyridyl-dimethyl-carbinol [Formel VI].

Da zu allen Versuchen die gleiche Apparatur benutzt wird, sei sie zunächst hier beschrieben:

Auf einem 1-Liter-Kolben ist ein senkrechter, zweiteiliger Anschützaufsatz gesetzt, durch den ein guter Rührer bis fast auf den Boden des Kolbens reicht. Auf dem zweiten Hals des Aufsatzes kommt ein Dimroth-Kühler, der an seinem oberen Ende einen Tropftrichter trägt. Es ist zweckdienlich, die ganze Apparatur aus Glasschliffgeräten zusammenzustellen und sie so zu befestigen, daß der Kolben stets leicht ausgewechselt werden kann. Da die Reaktion im Kolben von außen durch Erwärmen oder Abkühlen in gewissen Grenzen gehalten werden soll, stellt man den Literkolben am besten in ein rasch regulierbares Wasserbad.

Zur Ausführung der Reaktion werden in den Literkolben 20 g Magnesiumspäne und 200 g Pyridin[33]) gebracht. Dann läßt man, unter stetem Rühren bis zur Beendigung des Versuchs, eine Lösung von 20 g Sublimat in 200 g Aceton durch den Tropftrichter in Anteilen von 10—20 ccm in das Pyridin fließen. Es setzt dann langsam, oftmals erst nach Erwärmen des Kolbens, unter Graufärbung des Kolbeninhalts und leichter Gasentwicklung eine Reduktion ein. Nach weiterer Zugabe von Aceton-Lösung verläuft die Reaktion unter Aufschäumen meistens so stürmisch, daß der Kolben mit kaltem Wasser gekühlt werden muß.

Nachdem im Laufe einer halben Stunde alles Aceton in den Kolben gebracht worden ist und die Reaktion abflaut, wird unter weiterem Rühren der Kolben noch einige Stunden in einem Wasserbad von 80—90° erhitzt. Das Reaktionsgut färbt sich dabei dunkelbraun. Den noch warmen Kolbeninhalt gießt man dann auf Eis und Kalilauge und hebt das sich abscheidende Oel ab.

Die Aufarbeitung dieses braunen Oels („A") kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen, die teilweise erst in den nächsten Versuchen beschrieben werden, da sie sich dort als praktisch erwiesen haben.

---

[33]) Die Versuche wurden in der Regel durchgeführt mit Pyridin, DAB VI, Kp. 112 bis 118°, über Aetzkali getrocknet, und mit Aceton reinst. (Merck), über Chlorcalcium getrocknet. Versuche mit technischen Pyridinbasen und technischen Aceton gaben jedoch auch gute Ausbeuten, wenn die Produkte natürlich auch nicht so einheitlich waren. — Die Beschaffenheit der Magnesiumspäne ist für den mehr oder minder raschen Verlauf der Reaktion und wahrscheinlich auch auf die Ausbeute von Einfluß.

Annähernd quantitativ läßt sich das entstandene α-Pyridyl-dimethyl-carbinol aus dem über Pottasche getrocknetem braunen Oel A durch fraktionierte Destillation gewinnen, wobei das Carbinol nach einem Vorlauf von Pyridin unter einem Druck von 12 mm zwischen 83—95° aufgefangen wurde. Bei nochmaliger Destillation geht fast alles zwischen 88 und 90° über. Daraufhin bei Atmosphärendruck destilliert, siedet es bei 203—205°. Im Kolben bleibt ein Rückstand von Pinakon und höheren Pyridin-Derivaten, die nicht zu kristallisieren sind.

Das braune Oel A kann auch mehrfach mit Salzsäure abgedampft werden; dabei verflüchtet sich Pinakon als Pinakolin, und es bleiben die Chlorhydrate des Pyridins und des Carbinols zurück. Die Chlorhydrate werden dann mit Kalilauge versetzt, das sich abscheidende noch dunkle Oel wird mit Pottasche getrocknet und wie oben destilliert.

Schließlich kann man auch so verfahren, daß man das braune Oel A zunächst einer Wasserdampfdestillation unterwirft. Es gehen Pyridin, α-Pyridyl-dimethyl-carbinol und Pinakon über und können durch Zusatz von Kalilauge aus dem Wasser als Oel abgeschieden werden. Dieses Oel kann dann wieder mit Salzsäure abgedampft werden, wobei das Pinakon als Pinakolin weggeht. Das Chlorhydrat wird mit Kalilauge versetzt, und das Carbinol scheidet sich frei von anderen Beimengungen außer Pyridin ab. Es wird dann, wie gewöhnlich durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Ausbeute beträgt 90 g, das sind rund 25% der Theorie, bezogen auf Pyridin.

Das Carbinol destilliert im Vakuum als farblose Flüssigkeit, die bei Anwesenheit von Impfspuren unter 50° zu Kristallen vom Fp. 49—50° erstarrt. Ohne Impfspuren zeigt sie eine besondere Neigung zur Unterkühlung. Bevor noch Impfsubstanz zur Verfügung stand, konnte durch mehrfaches Abkühlen mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch und mit einem Aceton-Kohlensäure-Gemisch keine Kristallisationen erreicht werden. Die Flüssigkeit erstarrte höchstens zu einer glasigen Masse, bis dann eines Tages bei Zimmertemperatur ohne weitere Veranlassung restlose Kristallisation eintrat.

Aus dem Schmelzfluß kristallisiert die Substanz in derben Prismen und an den Wänden des Gefäßes zu eisblumenartigen Gebilden. Aus Chloroform wird die Substanz ebenfalls in derben Kristallen erhalten.

Das α-Pyridyl-dimethyl-carbinol hat folgende Löslichkeitsverhältnisse:

Wasser:	wenig löslich
Alkohol:	leicht löslich
Aether:	leicht löslich
Chloroform:	leicht löslich
Benzol:	sehr leicht löslich
Petroläther:	ziemlich löslich

39,1 mg Subst.: 101,0 mg CO_2; 28,2 mg H_2O. —
45,9 mg Subst.: 4,1 ccm N_2 (18,7°; 742,5 mm).

$C_8H_{11}ON$ Mol. Gew. 137,1

Ber.	C 70,03	H 8,03	N 10,22
Gef.	C 70,44	H 7,95	N 10,22.

Das Chlorhydrat des Carbinols bildet sich beim Eindunsten einer salzsauren Lösung in sehr zerfließlichen nadelförmigen Kristallen, ähnlich denen des Pyridin-Chlorhydrats.

Das Pikrat wird aus seinen Komponenten aus benzolischer Lösung hergestellt und in gelben Nadeln vom Fp. 87,5° erhalten. (Siehe S. 10 und 11).

Die Reduktion zur Darstellung des α-Pyridyl-dimethyl-carbinols führte ich auch mit mehr Magnesiumspänen und Sublimat, nämlich mit je 30 g durch. Die Ausbeute an reinem Carbinol war jedoch nicht nennenswert höher.

2. α-[1-Methyl-vinyl]-pyridin.

10 g α-Pyridyl-dimethyl-carbinol werden in 30 ccm conc. Schwefelsäure gebracht und 3 Stdn. auf 120° erhitzt. Dann wird in Eiswasser eingetragen und mit Natronlauge versetzt. Das sich abscheidende gelbliche Oel wird mit Aether aufgenommen und über Aetzkali getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers destilliert eine schwach gelbliche Flüssigkeit von scharfem Geruch bei 172—176° über, die Brom- und Kaliumpermanganat-Lösung augenblicklich entfärbt[34]). Die Ausbeute beträgt 7 g, das sind 72% der Theorie.

15,9 mg Subst.: 1,60 ccm N_2 (18,1°; 750 mm).

C_8H_9N Mol. Gew. 119,1.

Ber. N 11,80 Gef. N 11,66.

[34]) **Löffler und Grosse, B. 40,** 1325 (1907), geben den Siedepunkt mit 170—173° an. Für das Pikrat aus Alkohol geben sie einen Schmelzpunkt von 148—149° an.

Wie Vorversuche zeigten, geht die obige Wasserabspaltung nicht ohne Schwefelsäure durch längeres Kochen der Substanz am Rückflußkühler. Sie gelingt nur sehr zögernd und unvollständig, wenn die Substanz mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt wird.

Das Pikrat der Substanz wird aus alkoholischer Lösung dargestellt und mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Fp. 147 bis 148°.

3. α-Pyridyl-isopropylen-1.2-dibromid. [Formel XII].

Zu 4.8 g (0,04 Mol) α-Pyridyl-isopropylen, gelöst in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff, werden 6.4 g (0,04 Mol) Brom in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung tropfenweise hinzugegeben. Bei jedem Tropfen tritt eine hellgelbe Trübung auf, die sofort wieder verschwindet. Bei sehr vorsichtigem Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs bleibt die Dibromid als rotgelbes Oel zurück, das in einer Kältemischung von — 70° zu einer gelbbraunen, amorphen Masse erstarrt, aber beim Auftauen nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Bei der Hochvakuumdestillation geht es unter 0,1 mm Druck und konstant bei 78° als farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeit über, während im Kolben Verharzungen und Zersetzungen auftreten. Die Ausbeute beträgt nur 1.5 bis 2,0 g, also rund 15—20%.

Die Substanz ist leicht löslich in Aether und unlöslich in Wasser. Sie ist recht zersetzlich, z. B. tritt beim Erhitzen auf dem Wasserbad bereits schwache Verpuffung ein. Dem mußte natürlich bei der Darstellung und Isolierung Rechnung getragen werden.

65,2 mg Subst.: 85,5 mg CO_2; 20,7 mg H_2O. —
27,5 mg Subst.: 1,22 ccm N_2 (22,4°; 747 mm).
281,1 mg Subst.: 380,1 mg AgBr.

$C_8H_9NBr_2$ Mol. Gew. 278,9.

Ber.	C 34,44	H 3,23	N 5,03	Br 57,30
Gef.	C 35,77	H 3,55	N 5,04	Br 57,53.

B. Vergleichsversuche zu 1.

4. α-Pyridyl-dimethyl-carbinol nach Sobecki.

Der Versuch wird nach der Vorschrift von Sobecki ausgeführt. Der Picolinsäure-äthylester wird aus α-Picolin (purissimum von Schuchard) durch Oxydation zur Picolinsäure und darauffolgender

Veresterung hergestellt. Kp. 15 mm des Picolinsäure-äthylesters beträgt 123°. 35 g Picolinsäure-äthylester geben 20 g α-Pyridyl-dimethyl-carbinol; das entspricht einer Ausbeute von 60% der Theorie. Der Schmelzpunkt beträgt 49—50°.

52,3 mg Subst.: 4,73 ccm N_2 (21°; 743 mm).
$C_8H_{11}ON$ Mol. Gew. 137,1
Ber. N 10,22 Gef. N 10,28.

Pikrat aus Benzol: Fp. 87,5°.

5. γ-Pyridyl-dimethyl-carbinol.

Dieses noch unbekannte Carbinol wurde zu Vergleichszwecken in Abwandlung der Vorschrift von *Sobecki* aus Isonicotinsäure-äthylester und Methyl-magnesium-jodid hergestellt.

a) Isonicotinsäureäthylester.

Das Ausgangsmaterial, die reine Isonicotinsäure, ist bekanntlich nicht leicht zu gewinnen. Ich ging aus von γ-Aethylpyridin, das in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat zu Isonicotinsäure oxydiert wurde.

75 g γ-Aethylpyridin werden mit 440 g Kaliumpermanganat in 5%iger Lösung mit Wasser bis zur annähernden Entfärbung am Rückflußkühler gekocht. Dann wird die Isonicotinsäure aus der neutralisierten Lösung mit Kupferacetat als Kupfersalz gefällt. Es ist nicht nötig, erst die Isonicotinsäure aus ihrem Kupfersalz in Freiheit zu setzen, sondern man kann das Kupfersalz selbst der Veresterung unterwerfen. 50 g getrocknetes Kupfersalz werden mit 82 ccm absolutem Alkohol und mit 44,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, und die Mischung am Rückflußkühler erwärmt. Das sich bildende weiße, wasserfreie Kupfersulfat kann leicht abgenutscht werden[35]). Die saure Lösung wird sodaalkalisch gemacht und der Isonicotinsäure-äthylester erschöpfend ausgeäthert. Ausbeute 26 g, Kp. 219—220°.

b) Das Carbinol.

Zu einer gut gekühlten ätherischen Lösung von 78 g Methyl-magnesium-jodid[36]) werden 26 g Aethylester[37]) nach Verdünnung mit der fünffachen Menge absoluten Aethers langsam zugetropft, wobei unter starkem Zischen ein ziemlich unlöslicher gelbgrüner

[35]) Die Methode schließt sich an eine noch unveröffentlichte Dissertation an. Dissertation **Wolz,** Würzburg, 1937.
[36]) Aus der berechneten Menge Magnesium und Methyljodid.
[37]) Das entspricht einem Verhältnis von drei Mol Methylmagnesium-jodid zu einem Mol Ester.

Niederschlag entsteht, der durch Erwärmen am Rückflußkühler auf dem Wasserbad gelöst werden kann. Die Aetherlösung wird nach Abkühlung mit Eis und verdünnter Salzsäure versetzt, bis alles Magnesiumhydroxyd gerade in Lösung gegangen ist, und dann mehrfach ausgeäthert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels kann der Alkohol im Vakuum destilliert werden. Er erstarrt in der Vorlage sofort. Aus Chloroform ist er in schönen, spießigen Kristallen zu erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 12 g, das sind 50% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 136°.

41,3 mg Subst.: 3,67 ccm N_2 (18°; 749,6 mm)
$C_8H_{11}ON$ Mol. Gew. 137,1.
Ber. N 10,22 Gef. N 10.30.

Die Konstitution wird durch den Reaktionsverlauf bewiesen.

C. Versuche mit Methyl-äthyl-keton.

6. Darstellung des α-Pyridyl-methyl-äthyl-carbinols. [F. VII].

Die Reaktion verläuft wie bei Versuch 1, wenn eine Lösung von 20 g Sublimat in 200 g Aethyl-methyl-keton portionenweise zu 200 g Pyridin und 20 g Magnesiumspänen gegeben wird. Die Aufarbeitung kann wie beim α-Pyridyl-dimethyl-carbinol geschehen; jedoch hat sich auch folgende Methode gut bewährt: Das Reaktionsgemisch wird noch warm in Eiswasser gegeben und solange mit verdünnter Salz- oder Essigsäure versetzt, daß sich das gebildete Magnesiumhydroxyd gerade eben löst. Das Carbinol kann abgehoben und auch noch ausgeäthert werden. Bei 15 mm Druck geht die Hauptmenge zwischen 99 und 104° über. Als die Substanz nochmals bei Atmosphärendruck destilliert wurde, ging sie zwischen 216 und 220° über. Die Ausbeute beträgt 80 g, das sind 18% der Theorie, bezogen auf Pyridin. Reiner erhält man die Substanz, wenn man sie mit Salzsäure eindampft und dann aufarbeitet.

45,2 mg Subst.: 118,4 mg CO_2; 36,8 mg H_2O. —
38,3 mg Subst.: 3,15 ccm N_2 (21°; 746 mm).
$C_9H_{13}ON$ Mol. Gew. 151,1.
Ber. C 71,47 H 8,67 N 9,27
Gef. C 71,40 H 9,11 N 9,37.

Das Chloroplatinat aus verdünnter alkoholischer, salzsaurer Lösung hatte einen Fp. von 186°.

Diels und *Alder*[38]) fanden bei anderen Verhältnissen, nämlich bei 10 mm Druck, einen Siedepunkt von 90.5—93.5° und für den Schmelzpunkt des Chloroplatinats 190°.

D. Versuche mit Acetophenonon.

7. α-Pyridyl-methyl-phenyl-carbinol [Formel VIII].

Bei langsamer Zugabe einer Lösung von 20 g Sublimat in 200 g geschmolzenem Acetophenon zu 20 g Magnesiumspänen und 200 g Pyridin, das auf 80° erwärmt ist, setzt bald die schon im Versuch 1 näher beschriebene Reaktion ein, die sich in diesem Fall besonders leicht regeln läßt. Die Lösung färbt sich dabei anfangs moosgrün, bis die Farbe in braun übergeht. Nach Zugabe des gesamten Ketons wird der Kolben noch zwei Stunden unter starkem Rühren im siedenden Wasserbad erhitzt.

Darauf wird das noch warme Reaktionsgut auf eine Mischung von ungefähr 500 g Eis und 100 g Eisessig gegossen und der Brei dabei mit einem Glasstab zur besseren Zersetzung der Produkte gerührt. Nach Verdünnen mit Aether läßt sich das dunkle Oel leicht von der wässerigen Lösung, die nur noch etwas Magnesiumschlamm enthält, trennen. Mehrmaliges Ausäthern der essigsauren Lösung erhöht die Ausbeute nur geringfügig. Nach Abdampfen des Aethers geht bei 13 mm bis 160° ein Vorlauf über, der Wasser, Pyridin, etwas Acetophenon und geringe Mengen Phenyl-Methyl-Carbinol enthält. Die Fraktion von 160—220° wird in Stufen von 20 zu 20° aufgefangen. Im Kolben bleibt ein fast schwarzer Rückstand zurück, der nach dem Erstarren muscheligen Bruch und in der Durchsicht rote Farbe zeigt.

In den Destillations-Stufen von 180—220° bilden sich bald Kristalle, die nach Verdünnen der stark viskosen Flüssigkeiten mit etwas Benzol abgesaugt und verworfen werden können, da sie aus Acetophenon-pinakon[39]) bestehen. Aus der benzolischen Lösung und der Fraktion von 160—180° wird mit einer kalten gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol das α-Pyridyl-methyl-phenyl-carbinol als Pikrat leicht gefällt. Man erhält bis zu 85 g Pikrat.

Das Pikrat läßt sich mit etwas überschüssiger verdünnter, warmer Natronlauge zersetzen. Das Carbinol scheidet sich dann bald als ein farbloses Oel in Tropfen aus und sammelt sich am Boden des

[38]) **A. 505**, 124, 149 (1933).

[39]) Identifiziert durch seinen Fp. von 122° und durch eine Stickstoffbestimmung, die negativ ausfiel.

Gefäßes. Es kann leicht abgetrennt werden, wird mit Aether aufgenommen und über Aetzkali getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers destilliert das Carbinol nach geringem Vorlauf von 290 bis 300° mit der Hauptmenge bei 301—303° farblos über. Beim Stehen kristallisiert die Flüssigkeit langsam. Es bilden sich sehr große, farblose, stark lichtbrechende Kristalle mit rhombischen Flächen. Der Schmelzpunkt beträgt 32°. Auch aus absolutem Alkohol bildet das Carbinol Kristalle von gleichem Schmelzpunkt.

48,0 mg Subst.: 3,0 ccm N_2 (22°; 750 mm).
$C_{13}H_{13}ON$ Mol. Gew. 199,1.

Ber. N 7,03 Gef. N 7,14.

Das oben erhaltene Pikrat wird durch Umkristallisieren aus siedendem absolutem Alkohol als grob kristallisiertes Pulver rein erhalten. Schmelzpunkt nach kurzem Sintern 174°.

41,8 mg Subst.: 81,8 mg CO_2; 14,6 mg H_2O. —
58,7 mg Subst.: 6,65 ccm N_2 (20°; 753 mm).
$C_{13}H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ Mol. Gew. 428,1.

Ber.	C 53,24	H 3,77	N 13,08
Gef.	C 53,37	H 3,91	N 13,07

Eigenschaften des α-Pyridyl-methyl-phenyl-carbinols: Oberhalb 32° eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch schwach an Acetophenon erinnert. Löslichkeit in:

verdünnten Mineralsäuren:	gut
Wasser:	mäßig
Aether:	sehr leicht
Benzol:	leicht.
Alkohol:	leicht.

Das Carbinol siedet in Nähe des Siedepunktes des Acetophenonpinakons, mischt sich mit dem Pinakon und gibt ein Siedepunktsminimum, sodaß es durch Destillation nur sehr schwer vom Pinakon zu trennen ist. Auch eine Hochvakuumdestillation führte nicht zum Ziel.

Der Seite 24 erwähnte Kolbenrückstand, der erstarrt und im durchscheinenden Lichte rot aussieht, ist in fast allen Lösungsmitteln außer Wasser oder verdünnten Mineralsäuren, Benzin und Petroläther löslich, gibt aber bei Kristallisationsversuchen nur amorphe Niederschläge, die keinen genau definierten Schmelzpunkt haben. Die Ergebnisse mehrfach durchgeführter Verbrennungen sprechen nicht gegen die Vermutung, daß es sich neben Verkohlungen und Polymerisationen vielleicht um ein dem eben beschriebenen Carbinol homologen Pyridin-Derivat handelt, das in α, α'-Stellung mit dem Carbinol-Resten substituiert ist.

8. 1-[α-Pyridyl-1-phenyl-äthylen [Formel XIV.]

3 g α-Pyridyl-methyl-phenyl-carbinol werden mit 6 g conc. Schwefelsäure übergossen, wobei Selbsterwärmung auftritt. Dann wird noch 1 Std. auf dem Dampfbad erwärmt und das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen und alkalisch gemacht. Das Aethylen-Derivat wird ausgeäthert und nach Verdunsten des Aethers destilliert. Die Hauptmenge geht unter geringer Zersetzung bei 288 bis 292° über. Die Ausbeute beträgt 1,2 g = 40% der Ausgangssubstanz. Das Pikrat aus Aceton hat einen Schmelzpunkt von 151° und das aus heißem Wasser umkristallisierte Chloroplatinat einen Schmelzpunkt von 177° nach leichtem Sintern ab 148°.

Tschitschibabin gibt folgende Konstanten an: Kp. des Aethylens 292—295°, Pikrat Fp. 155°, Chloroplatinat Fp. 175°.

E. Versuche mit Benzophenon.

9. α-Pyridyl-diphenyl-carbinol. [Formel IX].

20 g Sublimat werden in 200 g Benzophenon bei 80° möglichst weitgehend gelöst. Die Lösung wird in einem Kolben zu 200 g Pyridin und 20 g Magnesiumspänen gebracht und unter starkem Rühren auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaktion tritt alsbald unter Aufschäumen ein, hält sich jedoch in mäßigen Grenzen. Die Farbe der Lösung geht von einem hellen Grün nach dunkel Grünblau über. Nach dreistündigem Rühren und Erhitzen wird das Reaktionsgut noch warm auf ein Gemenge von zerstoßenem Eis und Salzsäure gegossen und, sobald die Temperatur es zuläßt, mit Aether überschichtet und gerührt. Nach $^1/_2$ Std. wird das Flüssigkeitsgemisch vom zurückbleibenden Magnesiumamalgam abfiltriert und die Aetherschicht abgetrennt. Beim Verdampfen des Aethers kristallisiert Benzpinakon in schönen Prismen aus.

Die salzsaure Lösung wird ammoniakalisch gemacht, wobei bald ein weißer Niederschlag in großer Menge ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, trocken gesaugt und mit heißem, absolutem Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wird filtriert. Beim Erkalten des Alkohols und beim Verdunsten scheidet sich das α-Pyridyl-diphenyl-carbinol in Prismen aus, die beim Umkristallisieren aus warmem Alkohol gelegentlich derber wieder ausgeschieden werden. Zur Reinigung wird das Carbinol nochmals aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 50 g oder 18% der Theorie, bezogen auf Benzophenon und 8% der Theorie, bezogen auf Pyridin. Der Schmelzpunkt beträgt 105°. Das

Carbinol löst sich leicht in verdünnten Säuren; in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe.

38,7 mg Subst.: 1,81 ccm N_2 (18°; 749,6 mm).
$C_{18}H_{15}ON$ Mol. Gew. 261,1.
Ber. N 5,36 Gef. N 5,42.

Das Pikrat wird aus benzolischer Lösung dargestellt und aus abs. Alkohol umkristallisiert. Fp. (unter Zers.) 173°.

Tschitschibabin hat das obige Carbinol, wie schon erwähnt, aus α-Pyridyl-phenyl-keton und Brommagnesium-Benzol nach *Grignard* erhalten. Er gibt als Schmelzpunkt des Carbinols ebenfalls 105° und als Schmelzpunkt des Pikrats 173° an.

F. Versuche mit Michlers Keton.

10. α-Pyridyl-di-[p-dimethyl-amino-phenyl]-carbinol. [Formel X].

20 g Magnesiumspäne, 150 g Pyridin, 20 g Sublimat und 100 g Michlers Keton[40]) werden in einen Literkolben gebracht und unter langsamen Erwärmen stark gerührt. Die Reaktion setzt bald ein, kann aber leicht geregelt werden. Der Kolbeninhalt färbt sich anfangs rosa; später geht die Farbe über grün in ein tiefes Blau über. Der Kolben wird unter dauerndem Rühren 4 Std. lang erwärmt, und zwar, sobald die Reaktion es erlaubt, im siedenden Wasserbad.

Danach wird der Kolbeninhalt auf eine Mischung von etwa 600 g Eis und 100 ccm conc. Salzsäure gegossen und der Brei dann noch gerührt, damit sich die Magnesiumalkoholate völlig zersetzen können. Beim Ueberschichten mit Aether scheidet sich das entsprechende Pinakon-Derivat in der Aetherschicht ab. Die tiefblaue, wässrige, bei Ueberschuß von Salzsäure mehr grünstichige Lösung, die jetzt das salzsaure Pyridyl-carbinol enthält, wird nun vom Unlöslichen abfiltriert und die Aetherschicht dann abgetrennt.

Darauf wird die blaue wässrige Lösung mit Alkalienüberschuß versetzt. Magnesiumhydroxyd und das Carbinol fallen aus, letzteres teilweise ölig. Der Brei wird einer Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei nur das Pyridin, nicht aber das Carbinol mit den Wasserdämpfen abdestilliert. Das anfangs ölig abgeschiedene Carbinol geht nun in einen amorphen festen Niederschlag über.

[40]) Bei diesem Versuch wurden die Mengenverhältnisse etwas anders gewählt, um für das Michler'sche Keton eine bessere Löslichkeit zu erzielen.

Nach Abtreiben des Pyridins und Absetzen des Niederschlages wird die darüberstehende Lösung vorsichtig abgegossen und das Carbinol aus den Niederschlag mit Aether ausgezogen. Der Aether wird am besten über Kalilauge geschichtet und dort verdunstet. Das Carbinol befindet sich dann als amorpher Niederschlag in der Kalilauge. Es wird abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 45 g.

Eine weitere Reinigung des Carbinols stößt auf Schwierigkeiten, da die Base nicht gut aus abs. Alkohol kristallisiert und auch kein einheitliches Pikrat hergestellt werden konnte. Folgende Methode bewährt sich jedoch: Das trockene Rohcarbinol wird in abs. Aether gelöst und vom ungelösten abfiltriert. In die Aetherlösung wird dann trockenes Salzsäuregas eingeleitet, wobei ein Chlorhydrat ausfällt. Das leicht grün gefärbte Pulver wird im Vakuum mit Phosphorpentoxyd getrocknet. An der Luft zieht es bald Wasser an und färbt sich dabei tiefblau.

Die Analyse ergab folgende Werte:

30,3 mg Subst.: 62,0 mg CO_2; 15,6 mg H_2O. —
37,1 mg Subst.: 2,65 ccm N_2 (13^0; 761,7 mm). —
218,4 mg Subst.: 16,7 ccm n/10 $AgNO_3$ = 59,2 mg Cl.

Die Chlorbestimmung wurde auf folgende Weise ausgeführt: Die Substanz wurde mit überschüssigem Ammoniak und weniger Natronlauge, als zur Bindung der Salzsäure nötig ist, versetzt. Dabei fällt das Carbinol aus. Dann wurde das überschüssige Ammoniak weggekocht und die Lösung vom Carbinol, das sich gut zusammengeballt hatte, filtriert. Die Flüssigkeit war nun farblos und zugleich annähernd neutral, sodaß nach *Mohr* titriert werden konnte.

Gef. C 55,81 H 5,76 N 8,55 Cl 27,13

Diese Werte geben keine gute Uebereinstimmung, wenn man eine Verbindung des Farbsalzes mit 2 Molekülen HCl annimmt. Uebereinstimmung ergibt sich jedoch, wenn man auf 2 Moleküle des Farbsalzes 5 Moleküle Salzsäure und noch ein Molekül Wasser annimmt, oder auf 1 Molekül des Farbsalzes $2\,^1/_2$ Molekül HCl.

$[C_{22}H_{24}N_3Cl]_2 \cdot 5HCl.\ H_2O$ Mol. Gew. 931,7
Ber. C 56,68 H 5,91 N 9,18 Cl 26,63

Auf jeden Fall kann man nach den Eigenschaften und der Analyse sehr wohl in Betracht ziehen, daß das α-Pyridyl-di-[p-dimethyl-amino-phenyl]-carbinol als Grundsubstanz vorliegt. Wie die Zusammensetzung des salzsauren Farbsalzes ist, müßte zur Sicherheit nochmals untersucht werden; immerhin kann die Zusam-

mensetzung 2 Moleküle Farbsalz plus 5 Moleküle HCl nicht von vornherein als ausgeschlossen gelten[41]).

Das Carbinol löst sich, wie andere Triphenylmethyl-carbinole, in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, die beim Verdünnen in hellgrün umschlägt.

11. Das Zinkdoppelsalz des Farbstoffes.

(Zinkdoppelsalz des Pyridingrüns.)

10 g des Rohcarbinols werden in 700 ccm Wasser langsam mit verdünnter Salzsäure versetzt, daß sich das Carbinol gerade tiefblau löst. Von etwaigen unlöslichen Rückständen wird abfiltriert und die Lösung des Farbsalzes dann mit 12 g trockenem Zinkchlorid, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Nach Zugabe von viel Kochsalz fällt der Farbstoff über Nacht in tief violetten Flocken aus, die abgesaugt und auf Filtrierpapier getrocknet werden.

Das Zinkdoppelsalz löst sich in Wasser mit blauvioletter Farbe. Es hat fest einen goldig-grünen Schimmer, wie Kristallviolett oder Eosin.

Die Ausfärbungen zeigten, daß das Carbinol die typischen Eigenschaften eines Farbstoffes der Triphenyl-methan-Klasse hat. Einige Färbversuche seien hier zusammengestellt[42]).

	Die verwendete Farbstoff-lösung enthält	Färbung
auf Baumwolle	$H_2SO_4 + Na_2SO_4$	hellblau
auf Baumwolle	Essigsäure	grünblau
auf Baumwolle	Essigsäure (nachgebeizt mit $K_2Cr_2O_7 + CuSO_4$)	dunkel grünblau
auf Wolle	Essigsäure	hell grünblau
auf Wolle	$Al_2[SO_4]_3 + Na_2SO_4$	dunkel grünblau
auf Wolle	dasselbe, nachgebeizt.	tief grün, lodenfarbig.

[41]) Eine Verunreinigung mit dem entsprechenden Benzhydrol-Derivat läßt sich in Erwägung ziehen.

[42]) Herr **Wolpert** am hiesigen Institut führte diese Färbungen dankenswerter Weise durch.

Lebenslauf.

Ich, Erich *Asendorf,* wurde am 8. November 1912 in Bremen als Sohn des Handlungsgehilfen Hermann Ahsendorf (Asendorf) und seiner Ehefrau Elsa, geb. Schoff, geboren.

Von Ostern 1919 - 1923 besuchte ich in Bremen die Volksschule und anschließend den Gehobenen Zug einer Volksschule; von dort trat ich 1925 als Förderschüler in die Oberrealschule in der Neustadt (Bremen) ein, an der ich am 16. Februar 1932 meine Reifeprüfung bestand. Vom Sommersemester 1932 ab studiere ich an der Universität Würzburg. In den drei ersten Semestern widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, um dann ganz dem Chemiestudium zu obliegen. Am 26. Februar 1935 legte ich mein erstes und am 13. Juni 1936 mein zweites Verbandsexamen ab. Seit dem Zeitpunkte war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt. Gleichzeitig war ich bis zum 1. Dezember 1937 Hilfskraft am Chemischen Institut der Universität Würzburg; seit dem 1. Dezember 1937 bin ich Hilfsassistent.

Am 26. April 1934 heiratete ich und habe jetzt drei Töchter.

Würzburg, im April 1938.